EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

59197447

PUBLICATION DATE

09-11-84

APPLICATION DATE

26-04-83

APPLICATION NUMBER

58072177

 $\begin{array}{c|c}
(R_2)_n & (R_3)_r \\
(R_1)_m & (R_4)_t \\
(R_1)_m & (R_4)_t \\
(R_1)_m & (R_4)_t \\
(R_1)_m & (R_2)_m \\
(R_2)_m & (R_3)_r \\
(R_3)_m & (R_4)_t \\
(R_4)_m & (R_4)_t \\
(R_1)_m & (R_2)_m & (R_3)_r \\
(R_2)_m & (R_3)_m & (R_4)_t \\
(R_3)_m & (R_4)_t \\
(R_4)_m & (R_4)_$

APPLICANT:

MITSUI PETROCHEM IND LTD;

INVENTOR:

KAWAMOTO KEIJI;

INT.CL.

C08L 23/02 C08K 5/10

TITLE

CHLORINE WATER-RESISTANT

POLYOLEFIN COMPOSITION

(R₄)_t (сн₂)_q он)_x

(R₁)_п (R₂)_п + соон

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a polyolefin compsn. having excellent chlorine water resistance and suitable for use as a material for the production of water pipe, by blending a specified benzoic acid derivative with a polyolefin.

CONSTITUTION: 0.01~3pts.wt. compd. of formula I (wherein R₁~R₄ are each H, a substd. or unsubstituted hydrocarbon group; m+n, I, z are each 1~2; r+t, x are each 1~4; q is 0~6) is blended with 100pts.wt. polyolefin such as polyethylene or polypropylene. An example of the compd. of formula I is 4'-hydroxylphenyl 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoate. The compd. of formula I can be obtd. by esterifying a polyhydroxybenzene of formula II or a hydroxyphenylalkanol with a benzoic acid of formula III.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

Am3

BNSDOCID: <JP ___359197447A_AJ_:

⑩ 日本国特許庁 (JP)

①特許出額公開

◎公開特許公報(A)

昭59—197447

௵Int. Cl.3

識別記号

庁內整理番号

砂公開 昭和59年(1984)11月9日

C 08 L 23/02 C 08 K 5/10

CAB

6681---4 J

発明の数 1 審查請求 未請求

(全 6 頁)

砂耐塩素水性ポリオレフイン組成物

砂特

昭58-72177

砂出

昭58(1983) 4 月26日

個発

大竹市御園一丁目2番6号

河本圭司

広島県佐伯郡廿日市町阿品四丁 月30番6号

三并石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目 2

番5号

弁理士 山口和 個代 理

発明の名称

耐塩菜水色ポリオレフイン植成物

- (1) ポリオレフイン106重量館に下記一般式の 化合物を 0.0 1 ないし 3 重量部配合してなるこ とを特徴とする耐塩素水低ポリオレフイン額 皮勒、但し一般式

$$\begin{bmatrix} (R_2)_n & (R_2)_n \\ (R_1)_m & (R_2)_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (R_2)_n & (R_3)_t \\ (R_1)_m & (R_2)_t \\ (R_1)_m & (R_2)_t \end{bmatrix}$$

(ここで n, ~ R。は水常または環鉄器を有す るかなしない佼化水繁萎であり、m+n、ℓ、 ョはて虫たは2、 r+ t、 x は 1 ないし 4、 q は口ないしるの数数であるう

qがOまたは1である特許請求の範囲第(1)

旋動の詳細な説明・

本発明は耐塩素水能に優れたポリオレフ1 ン組成物に関する。

従来より給水・飴器用配管材料としては、 亜鉛銀金鋼管、鰯管あるいは鉛管などの金属 管が使用されているが、頻繁の場合は額によ る家水あるいは無水の発生、餌管の場合は低 蝕によるピンホールの発生あるいは音水の英 生などの欠点があり、新しい 配管材料が収め られている。すでに一郎では蘇、雉蝕による ピンホールが発生しないポリ塩化ピニル、ポ リエチレン、ポリー(- ブテン等の合成報題 親の配管が使用されつつある。中でもピリエ チレンやポリーミープテンなどのポリオレフ インは含成樹脂のなかでも化学的に安定で、 成形し易く、安備であることから、今後急速 に従来の金蔵管との代替が進度するものと期 符されている。すなわちポリエチレンは駐皮 が大きく、クリーブ特性、耐ストレスクラブ ヶ佐、可魏性に遂れるので、上水道等の給水

特別地59~197447(2) **塩葉水性向上が即鉛水、鉛湯用途の拡大に結びつ**

本発明者らは、以上のような現状に関か、何と かポリオレフィンの間塩器水性を改造せんものと 鋭倉研究の結果、附塩泵水性をよりオレフインに 付与する新しい化合物を見い出し、本発明に到達

くのである。

- すなわち本発明は、ポリオレブイン160歳蘇部 に下記一般式の化合物を 0.01ないし3軍動部配合 してなることを特数とする耐塩素水性ポリオレフ イン超成物、但し一般式

$$\left(\begin{array}{c} (\mathbf{R}_1)_{\mathbf{n}} \\ (\mathbf{H}_0)_{\mathbf{g}} \end{array} \right)_{\mathbf{r}} = 0 - (\mathbf{c} \, \mathbf{H}_2)_{\mathbf{g}} \\ (\mathbf{H}_0)_{\mathbf{g}} \end{array} \right)_{\mathbf{r}} \left(\mathbf{R}_3 \right)_{\mathbf{r}} \\ (\mathbf{G} \, \mathbf{H}_3)_{\mathbf{g}} \\ (\mathbf{G} \,$$

(ここで P. → B. は水葉をたは軽換基を有するか 有しない炭化水楽苺であり、☆+ュ、ℓ、々は1束 たは2、c+c、xはらないしら、qはBないしら の整数である)に関する。

本苑明のポリオレフインとしては、エテレン、

感として期待できるが、一方で選挙を多く含んだ 水と接した場合、水池が生じ、蕗だしい場合は朝 態を超こして、たとえば粉水歩を閉塞させたりす ることがある。またポリー1-プチンは、耐圧燥 席、高温での内圧クリーフ耐久性、高・低温特性。 耐軽耗性、可跳性挙に優れることから、ポリエテ レンのような始木智用漁以外に給路智用速にも割 **磨できるが、やはりポリエチレンと同様に塩寒を** 多く含んだ水によつて化学的化を起こす場合があ る。このようなポリオレフインの塩素合有水によ る劣化は、前述のような知能~問趣の問題以外に も、機械的強度の低下や可捻性の低下を招く。一 級に、絡水管や経路管は、誰の内部や床下等の人 の目に付かず余り目立たない狭い場所に敷設され るので、蛟紋袋の再工事は難しく、また経済的に も不利である。従つて一度敷設すると、なるべく 長期間、できれば半永久的に故障せずに使用でき ることが好ましい。とくに近年、都市部の水質悪 化に伴なつて、段菌のため多量の塩素を使用する ようになって来ているので、ポリオレフインの耐

プロピレン、ミーブテン、ミーヘキセン、ミーメ チルーミーブグン、3ーメサル・ミーベンテント 4~メテル-1-ペンテン等のα・オレフインの 単独重合体要とはこれら2截以上のモノマーから なる共武合体、さらにはホーオレフインと他の共 **単合可能なモノマー、たとえばステレン、アクリ** ロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル 酸ニステル、メタクリル酸エステル等との共称合 体、また別にはこれらのもの問志あるいは他の処 可機低細糖とのプレンド物、プロクク共和合体、 グラフト共虫合体、さらに別にはこれらのマレイ ン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル **緊変性物といった如例なるポリオレフインでもよ** い。これもの中ではポリエチレン、ポリー1-ブ ランが好ましく、たとえばポリニチレンとしては、 高圧法、中圧法および低圧法で吸避されるエチレ ンの単独異合体、エチレンと他のエーオレフイン、 たとえばプロピレン、イニブラン、1~ベンテン、 りゃへキセン、4~メチル・1~ペンナン等との 共載合体、エチレンと炭素数8以下の アルカジェ

ン、たとえばプロバジエン、1,2~ブタジェン、 1.3-プタジェン、ピペリレン、 1.4ーペンタジ エン毎との共衆合体、エダレンと酢酸ピニル、ピ エルアルコール、アクリル酸、メダアクリル酸と の共真合体あるいは前記にチレンの単蹠無合体出 たはエチレン共孟合体のマレイン酸、梨水マレイ ン酸、アクリル酸、メタナクリル酸酸性物であつ。 て、エチレンを主体とした取合物を挙げることが てきる。ポリー1ープテンとしては、1ープテン の単独毘合体あるいは 1 - ブチンと 10 モル多以下 の他のローカレフイン、例えばエチャンおよび! またはプロピレン、オーメチル・1-ペンテン。 1-へやセン、1~オクテン等との共東合体およ ひ/または50重量を以下の他のベーオレフィン重 会体との混合体であり、避性メルトフローレート (以下 NFR)は D.1ないし50g/10min (Astu-.D 1238N)の範囲のものを挙げることができる。 前述のガリオレフインに配合する他の収分であ

・る化合物は、下記一般式で示される化合物である。

$$\begin{array}{c|c} (R_1)_{n} & (R_2)_{n} \\ (R_1)_{n} & (R_2)_{n} & (R_3)_{n} \\ (R_2)_{n} & (R_3)_{n} & (R_3)_{n} \\ (R_3)_{n} & (R_3)_{n} & (R_3)_{n$$

ここで $\hat{\mathbf{R}}_1 \sim \mathbf{R}_4$ は、水震または促換器を有する か有しない炭化水業器である。炭化水や苺として は、たとえば、炭紫数1~8の倒状炭化水業菌、 すなわちょナル、エチル、プロピル、イソプロピ ル、ブチル、エーブチル、ペンチル等の直鎖また は分枝のある椴松熒化水珠基、シクロペンチル、 ショョへキシル、シャゥへブナル等の脂漿式酸化 水岩蕊、フェニル等の芳香族炭化水茶誌が倒示で き、主た監換惑を有する炭化水素基としては、酸 記の炭化水療器の一部がアルケル類、フェニル基、 アルマリゲン基、ヒドロテシル蕗、カルポエル蒜 **尊で監修されたものであり、たとえばトリル菌、** キャリル恋、メッチル些、クメニル器、ベンジル 茲、フエキチル茲、ヒーメデルペンジル茲、メチ ルベンジル益、シクロヘキシルカルダニル茲、ベ

エステル、3,5ージーキープテルールーヒドロキ シ安身脊髄 1'- t~ プチルー 3'- ヒドロキシフェ ニルエステル、 3.5ージーヒーブチル・4ーヒド ロギシ安息香酸4,6'-ジャセップチルー3'-ヒド ロキシフユニルエスチル、3-メチルー3-t~ プチルー4ーヒドロャシ安息番酸 5′, 5′ージー±ー プチルーイーヒドロキシフェニルエステル、4-. くろ、5~ジャェープチルー4~ヒドロトシベンソ イルオキシメテル)-2.6-ジーも-プチルフエノ ール、3,5-ヒス(3,5′-ジ~t-ナチル-4′~ ヒドロキシベンソイルオキシメテル)- 2,4,6-トリメチルフエノール、さー(3/5/-ジーレープ チルー・'--ヒドロキシベンソイルオウシメテル) - 2.4.6ートリメチルフエノール、5~(555′- . シーt-プチルー イ'- ヒドロキシペンソイルオキ シメチル)-2.4-ジメチル-6/11・ブチルフェ ノール、てって375~ジーエープテル・4~ヒド ロキシベンソイルオテシメテル) - 4,6 - ジーモ ープチルフエノール、 2,6~ピス(35.5~ジーピ - プチルー 4′- とドロヤシベンジィルオキシメチ

新開報 59-197447 (3)

ンソイル苺、トルオイル苺などが例示できる。ま たの十日、6だよび:は1章だは2であつて、「十 ↓およびュは1ないしょ、々は0ないし6の整数

前記一般式で示される化合物の具体例としては、 たとえばろ,5ージートープチルッチーヒドコキセ 安息香酢 4~ ヒドロキシフエニルエステル、3,5 - ジーューブラルー 4 - ヒドロやシ安点告酸 - 3′ - v - プチルー d'ーヒドロキシフエニルエステル、 5,5-ジーセープチルー もーヒドロやシ安息資酸 31.51-ジメチルー41-ヒドロキシフエコルエステ ル、5,5ージー トープテル・4-ヒドゥキシ安腐 哲徴:3′-メチルー5′-セーブデルー4′-ヒドロや シフユニルエスサル、3,5-ジーセーブチルーキ. - ヒドロギシ安息香酸 57.5′~ ジーキープチルー 4'- ヒドロヤシフエニルエステル、3,5ージーち - フチルー4-ヒドロキル安息智敬 51,51-ジーモ - オクチルー 4'-- ヒドロやシッエ ニルエステル、 5.5ージー 4ープチルー 4ーヒドロギシ安息警膜 21.51- ワーキープチルー41-ヒドロギシフチール

ル) - 4 - ャープチルフエノール、2 - (35.5*-) ジーセープテルー4"ーヒドロキシベングイルオギ シ)-3,5'-ジーセーブチルー5,5'-ジメチルー 2~ヒドロサシジフエニルメタン、4~(3、5~ ジーセーアチループーヒドロキシベングイルオキ シ) - 2,2,6,6'-テトラーセーブテルー 4' - ヒ ドロネシジフェニルメメンが例ができる。

前記―姓式の化合物は、以下に示す周知の合成 依によつて容易に製造することができる。 すなわ ち節述の一般吹の R_{5、}R₄ を配換器としたポリヒド ロキシベンゼン額またはヒドロキシフェニルアル カノールに対して、

安息管膜類とエステル化反応を行う方法

$$(R_{3})_{\tau} = (R_{2})_{T}$$

$$(R_{3})_{\tau} = (R_{2})_{0} + (R_{3})_{0} + (R_{3})_{0} + (R_{3})_{0}$$

$$(R_{3})_{\tau} = (R_{3})_{\tau} + (R_{3})_{\tau} +$$

(2) 的述の一般以の B₁ B₂ CB を関係終とする 安康智融顕無水物とエスチル化反応を行う方法

$$(\exists_{q})_{q} \overset{(\exists_{1})_{p}}{(\exists_{1})_{q}} \underbrace{(\exists_{1})_{q}}_{(\exists_{1})_{q}} (\exists_{1})_{q} \overset{(\exists_{1})_{p}}{(\exists_{1})_{q}} (\exists_{1})_{q} (\exists_{1})$$

(5) 前述の一般式の R_{1、R2、CB} を電機器とする 安息音段製塩化物とエステル化反応を行う方法

$$(R_{2})_{1} \xrightarrow{(R_{2})_{1}} (R_{2})_{1} \times ($$

を挙げることができる。これらの合成に当つては、 安息香酸質を用いるとき (前記(i)の反応)はパナ トルエンスルホン酸などの触媒の存在下に、 安息 客敵類無水物 および安息替散類退化物を用いると

ないしも重産的、好ましくは0.05ないし1 重新部、 等に好ましくは0.1ないし0.6国最都配合する。配 合量が0.01国種都未満では耐塩素水性の効果は不 充分であり、3国負傷を越えるとブリードアウト を包じたり、引張り降伏路力の低下などを生じる ので好ましくない。

本発明の間質素水色ポリオレフインには、そのほかがリオレフインに配合することのできる公母の程々の配合剤、すなわち開熱安定剤、耐假安定剤、耐間、耐酸剤、無限または有機の光製剤、飛科、簡異等を配合してもかまわない。かかる配合剤の具体例としては、2.6~ジーャーフェンール)、1.3.5~ ドリメデルー2.4.6~トリス(3.5~ジーセーアデルー4~ヒドロキンペンタル)ペンゼン、1.3.5~トリス(4~・・ブチルー3~ヒドロキンペンスル)インシアネート、ローオクタデンルー3(3.5~ジーセーブチルー4~ヒドロキンフエニル)アロビオネート、

羽牌昭59-197447 (4)

きは(卵配のおよび(5)の反応)とリジンなどの電子 学客体の存在下に反応を行う。

また形配(1)~(3)の合成法以外にもハロメチル化された化合物を原料として合成しても一般式の化合物を得ることができる。

すなわち、

(4) 前述の(1)~(3)で使用する安息管節類と前述の一般式の R3、F4、OFF を 関後勘とするヒドロキシフニュルベンジルハライド類 (下記式で X は 塩素、良素を変わす。)とをピリジンなどの単子受容体の存在下エステル化反応させる方法である。

$$\begin{array}{c} (S_{q})_{0} & (S_{2})_{1} \\ (HO)_{0} & (HO)_{2} & (HO)_{2} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} (S_{q})_{0} & (HO)_{0} \\ \end{array} \\ \begin{array}{$$

刻記一般式の化合物は、ポリオレフイン100期 量部に対して、単独または2選以上混合して0.01

4.4-チオピス(3-メチル-6-t-ブチルフ エノール)、1,1,3-トリスく2~ メチルー4-ヒドロキシー5 ーヒープチルフニニル) ブタン、 テトラキス(メチレンー3(3,5~ジーセーブチ ルー4ーヒドロキシフエニル)プロピオネート) チタン、(2、4~ジー.ヒープチルフエコル)-3,5-ジーセープチルーと・ヒドロキシブチルベ ンソニート、ローヘキサデシルー3,5ージーャー プチルーチーとドロキシベンソエート、ジラウリ ルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブ.. ロピオキート、ラウリルステアリルチオジブロ ピ オネート、ジブチルチオジブロピオネート、ジア ミルチオジプロピオネート、ジヘキシルチオジブ ロビカホート、ジヘブチルチオジブロビオホート、 ジオクチルテオジプロ ビオネート、ジノエルチオ: ジプロピオネート、ジデシルチオジプロピオネー ト、ジミリステルチオジプロピオホート、ジスチ アリルナオジプチレート、ツステアリルク・8~ チ オジプチレート、ベンタエリスリントデトラ(タ ーラクリルチオフロピオン酸ニステル)、ピス

特朗昭59-197447(5)

(3.5 - ジー ヒープチルー 4 - ヒドロキシベンソ イルホスホン嵌りゼノエチルエステルのニツケル 塩、 2.2~ジェドロキシー 5.5~ジ(ターメチル きる。 シクロヘキシル)ー 5,5 ージメチルー ジフエエル メタン、トリス(2,4~ジーも~ブチルフユニル)

ホスプアイト、ピタミンB袋の安定期、サイ関塩、 アルミナ、炭節パリウム、カーポンプラツヶ等の 充気剤、また別には一般次

MxAey (0 H)2x+3y-2 m (A) m· t H20

(ここで以は MB、Caまたはるa、Aは水路器以外 のアニメン、×、yおよび:は正数、ad Oまたは 正数をあらわすりで示される製化合物、たとえば NE 4 A 6 2 (OH) 14 CO3 + 4 H20.

 $\text{Ms}_8 \, \text{Ae}_2(\text{OR})_{20} \, \text{Co}_5 \cdot \text{SH}_2 \text{O}_{\bullet}$ ы в 5 А # 2 (ОН) 14 СО5 · 4 В 20 с $ME_{10}AE_{2}(DH)_{22}(CO_{5})_{2}\cdot 4\pi_{2}0$, ж 86 A \$ 2 (О H) 16 H PO4 : 4 H 20. С#6 А €2 (ОН)16 C O5 · 4 H2 G, th 4 κ /2 (O H) 10 C O 3 · 4 H 2 O . Zng A \$2 (OB) 16 804 - 4 前2 00

ンドタイプあるいはオフセントタイプが例示でき る。またサイジング方法としては、サイジングブ レート法。アウトサイドセンドレル法、サイジン グポツゥス法あるいはインサイドマンドレル法が とりうる。

以上に述べた如く、本務明の形容素水性ポリオ レフィンは、塩素含有木と長期間接触しても化学 劣化や銅氈を生じないため、給水用途や給湯用途 の各離配管に利用でき、しかも陰配管は従来の翻 管頭に比べ可能性に関み、各根目量の此管も容易。 に成形でき、かつ経費なので取扱い性に優れる。

以下、突旋例に基づいて本苑明の内容を更に詳 細に説明するが、本張明はその目的を扱われない 限り、これらの鉄路例に限定されるものではない。

夾飾例1~7 および比較例1~5

HPRO.88/10min(ASTM D 1258N)、礎 度 9.915g/cm3 (ABTK D 1505) のポリー1-プラン100重量部に対してステアリン酸カルシウ Aを 0.15 眩暈部む上び煎 (寂に示す化合物を 0.4

ме_бке₂(он)₁₆ во₄ · «н₂о. NB 6 A 82 (OB) 12 CO5・3 x 2 C等を例示することがで

本発明の組成物を得る具体的な方法としては、 前記のポリオレフインと一般式(1)の化合物を前記 の配合割合で、公知の触々の方法、たとえばマー プレンダー、リボンプレンダー、ヘンセエルミキ サー、タンプラープレンダーで混合する方法、あ るいは前記プレンダーで混合後、押田機で遊越す る方法、単粒押出機、機械抑制機、ニーダー、バ ンパリーミキヤー等で海融追鞭し、殆位あるいは 粉砕する方法等を挙げることができる。

また、本発明の耐塩強水性ポリオレフインを使 用して、鉛水質や鉛器壁を形成する方法としては、 本発明のポッオレフィンを溶融し、ダイを激して 押出し、サイジングを行つた後、冷却水槽で冷却 し、引収機を避して切断あるいは参取る方法が例 **永できる。この時用いる拇出機としては、一般に** は単砲型のメタリングタイプのスタリユーが使用 でき、ダイはストレートヘッドダイブ、クロスへ

並最部配合し、ヘンシエルミキサーで混合袋、20 pnéの押出根で近鏡した。遊覧されたペレントを 用い、2000の如然アレスで10分間容触数、30 との冷却プレスでも分間加圧して、厚さ lmmのブ レスシートを作製した。はプレスシートから 10 mm×150 mmの散験片を切り出し、保持異に取

付け、有効塩菜設度100ppm、900の塩素含有水 を1時間あたり18遊水している容器中に選進し て、塩素劣化促造賞数を行った。 故跡片は経済的に 取出し、先遊勘から約10amの長さで切断した。 設切断片を 90 度の角度で折り曲げたのち、折曲部 を顕微鏡(×30倍)で観察して、クレージングが 発生するまでの時間を求めた。背景を第1歳に示